

“十三五”国家重点图书
当代化工学术精品译库

氢甲酰化反应的 原理、过程和工业应用(下)

HYDROFORMYLATION:
FUNDAMENTALS, PROCESSES,
AND APPLICATIONS
IN ORGANIC SYNTHESIS
(VOLUME 2)

[德] Armin Börner, Robert Franke 著
祁昕欣, 张宝昕, 郑兴 译



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点图书
当代化工学术精品译库

氢甲酰化反应的原理、过程 和工业应用(下)

Hydroformylation: Fundamentals, Processes,
and Applications in Organic Synthesis (Volume 2)

[德] Armin Börner, Robert Franke 著
祁昕欣, 张宝昕, 郑兴 译



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

氢甲酰化反应的原理、过程和工业应用. 下 / (德)
阿明·波尔纳(Armin Börner), (德) 罗伯特·弗兰克
(Robert Franke) 著; 祁昕欣, 张宝昕, 郑兴译. —上海:
华东理工大学出版社, 2018. 11

(当代化工学术精品译库)

ISBN 978-7-5628-5588-0

I. ①氢… II. ①阿… ②罗… ③祁… ④张…
⑤郑… III. ①醛化-研究 IV. ①O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 213703 号

Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis(Volume 2)
Copyright © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.
All Rights Reserved. Authorised translation from the English language edition published by John
Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with East
China University of Science and Technology Press and is not the responsibility of John Wiley &
Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission
of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

著作权合同登记号: 图字 09-2018-133 号

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

策划编辑 / 周 颖

责任编辑 / 赵子艳

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: 021-64250306

网址: www.ecustpress.cn

邮箱: zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 上海中华商务联合印刷有限公司

开 本 / 710 mm × 1000 mm 1/16

印 张 / 24

字 数 / 520 千字

版 次 / 2018 年 11 月第 1 版

印 次 / 2018 年 11 月第 1 次

定 价 / 126.00 元

版权所有 侵权必究

Klassifikation ist Bedingung von Erkenntnis, nicht sie selbst, und Erkenntnis löst die Klassifikation wieder auf.

T. W. Adorno, M. Horkheimer,

归类服务于认知,又消解于认知。

西奥多·阿多诺,马克思·霍克海默

"I take it that a monograph of this sort belongs to the ephemera literature of science. ... Rather with the pen of a journalist we must attempt to record a momentary phase of current thought, which may at any instant change with kaleidoscopic abruptness."

Gilbert Newton Lewis

“这本专著在我看来只是科学世界里的一只蜉蝣……比起用笔书写过去,我们更应该尝试去记录眼前时时刻刻的思想,虽然它们或许如万花筒般变化莫测。”

吉尔伯特·牛顿·路易斯

译者序

2014 年底,我来到了莱布尼茨催化研究所工作,跟随 Börner 教授,在赢创(Evonik)高级催化实验室进行铑催化氢甲酰化的研究。这一实验室由研究所和赢创集团合作创建,专注与应用相关的配体和催化研究。每年来自这两个机构的化学家和工程师们都会会面三次,探讨实验室内研发的新技术,并将工业应用中的问题反馈给研究人员。在多次这样的研讨会议中,我逐渐与赢创氢甲酰化部门的研发主管 Franke 教授相熟。而当时,他和 Börner 教授正在共同撰写本专著。

Börner 教授的研究生涯一直与应用息息相关。除了赢创集团,他的研究组还和许多其他的企业在不同领域的催化研究上开展着合作。在我们的一次讨论中,他曾对我说:“我更喜欢对人类的经济生活有直接作用的、实在的化学,使用公众的资源满足自己好奇心的行为是可耻的。”

2016 年,本专著由 Wiley 出版社第一次出版。当时两位作者向我询问了将它翻译成中文的可能性。我觉得虽然从题目上看,这是一本专业性极强的书籍,但其内容以氢甲酰化反应为中心,辐射到整个应用有机化学领域。书中既有基本的概念讲解,也有复杂的合成应用,几乎涵盖这一技术发现以来所有方面的重要成果,如同一部应用有机化学的断代史。把这样一本书带给中国读者,也是我个人的心愿。但这本书走进我国市场的路也并非一路平坦,中间几经波折,多亏方显杰博士、吴晓峰博士的联络,以及华东理工大学出版社周颖女士、Wiley 出版社宋志慧女士的倾力协助,才让它在今天得以和读者见面。

本书从绪论到第 8 章由 Börner 教授撰写,第 9 章由 Franke 教授撰写。两位作者文字风格的不同在书中体现得淋漓尽致。品味其中,也算另一种阅读乐趣。

特别要感谢我的夫人,也是本书译者之一的郑兴的辛苦付出。在翻译的过程中,我们力求通俗易懂,以便更多非专业读者也能够体会到化学的生动和有趣。当然,翻译中难免存在疏漏之处,我们也期待着读者的及时指正。

张宝昕

2018 年 4 月于罗斯托克

序

能被邀请为这本出色的著作《氢甲酰化反应的原理、过程和工业应用》作序我感到无比荣幸。

过去 35 年来,这是第一本清晰、系统的,且涵盖这一重要反应所有方面的书籍,其内容远不仅仅局限在某一类中心原子或配体的情形。

当我在 1967 年于鲁尔化学第一次进入氢甲酰化领域时,我对氧合反应,以及它的发现者 Otto Roelen——2 年前刚刚从这个公司退休——一无所知。我的学术背景是氟化学以及流动操作式小型实验装置化工,重点研究极端反应条件。在奥伯豪森我听到的当时关于氢甲酰化的一条大新闻是配体修饰的钴催化剂被首次成功运行——就是我们现在熟知的 Shell 过程。当时我还听说了有关氧合反应机理的一场激烈的讨论(还有在产物中出现的除了一般所期待的直链醛之外的支链异构产物的来源)。这场争论,尽管表面上属于学术范畴,但当时世界上很多大公司的董事会成员都参与其中——这在现今的情境下完全不可想象! 争论终止于 1972 年在匈牙利威斯普雷姆举行的氢甲酰化和相关反应年会,大会的组织者是我们极其尊敬和永远缅怀的 Lazlo Márko。

接下来的十年为我们带来了很多激动人心和具有决定性的成果:比如威尔金森(Wilkinson)铑催化剂在氧合反应中的启用;Union Carbide/Johnson Matthey 对铑催化的低压氧合过程(尽管这一用法多年前就被 BP 引入)的商用化。在清楚了全部反应机理,以及添加剂的启用,特别是能让整个氧合化工运行更有效的磷配体研究的开创性进展后,技术研发的成功接踵而至。首次商用水相氢甲酰化装置投入运行为这十年的结束写下了浓重的一笔,其为氢甲酰化工艺向不间断式过程改进打下了基础。

过去的 30 年见证了氧合知识的爆炸式发展,其中包括:未官能化烯烃的转化;不对称、串联作用,或分步反应;还有通过非常复杂的工艺设计使反应在其他和非传统介质中进行。这份成就单现在仍在扩充。我很幸运地参与了其中的一些发展,并且直到 20 世纪 90 年代,一直与 Otto Roelen 先生保持联系,向他汇报这一学科的发展近况。我至今以此为荣。

后续的发展以不断加速的步伐进行。能够写这样一本最新、最全面的关于氢甲酰化及其基础、过程和应用的专著,我们要向两位作者 Börner 和 Franke 表示祝

贺。作者用吸引人的叙述笔法,成功地对这一课题的各个方面进行了讲述。科技前进的步伐不会放缓,将来对这一反应的新发现也肯定不会减少,因此留给他们修订第二版的时间要远远少于过去的 35 年。作为一名在科技书籍撰写和出版领域积累了一些经验的同行,我祝福他们,也希望将来的再版能如这一版一样成功!

Boy Cornils
Hofheim/Taunus

目 录

4 氢甲酰化反应	001
4.1 未被官能化的单烯烃、多烯烃和炔烃的氢甲酰化	001
4.1.1 概述	001
4.1.2 单烯烃	001
4.1.3 双烯和多烯	008
4.1.4 乙炔和同系炔类	012
参考文献	013
4.2 官能化烯烃的氢甲酰化	018
4.2.1 概述	018
4.2.2 α -官能化烯烃	018
4.2.3 β -官能化的烯烃	026
参考文献	034
4.3 立体选择氢甲酰化	037
4.3.1 概述	037
4.3.2 对映纯底物的非对映异构选择氢甲酰化	039
4.3.3 不对称氢甲酰化	045
4.3.4 结论	067
参考文献	067
4.4 结构导向的氢甲酰化	070
4.4.1 概述	070
4.4.2 共价结合的指向磷基团	071
4.4.3 可逆连接的导向磷基团	076
4.4.4 不建立共价相互作用的区域导向效应	081
4.4.5 结论	083
参考文献	083
5 含有氢甲酰化步骤的连锁反应和其他连续反应	085
参考文献	085
5.1 异构化-氢甲酰化串联反应	086
5.1.1 概述	086
5.1.2 金属	090
5.1.3 连续步骤的异构化-氢甲酰化串联反应	109

5.1.4	结 论	110
	参考文献	111
5.2	氢甲酰化-氢化连续反应	117
5.2.1	概 述	117
5.2.2	氢甲酰化-氢化结合方法中醇的产生	118
5.2.3	结 论	137
	参考文献	137
5.3	氢甲酰化-缩醛化串联反应	141
5.3.1	综 述	141
5.3.2	金属催化剂和添加物	143
5.3.3	氢甲酰化-缩醛化串联反应的实际应用	147
5.3.4	结 论	156
	参考文献	156
5.4	氢氨甲基化	159
5.4.1	反 应	159
5.4.2	历 史	160
5.4.3	铑催化的氢氨甲基化的机理	161
5.4.4	催化系统	163
5.4.5	氢氨甲基化的流程和产物	170
5.4.6	结 论	181
	参考文献	181
5.5	与其他后续 C—C 键形成步骤结合的氢甲酰化	185
5.5.1	概 述	185
5.5.2	紧随氢甲酰化的碳亲核试剂对中间形成的甲酰基或者 亚氨基的攻击	186
5.5.3	碳亲核试剂对新生成的甲酰或者亚氨基团中 β -位的 亲电子攻击	203
5.5.4	氢甲酰化-(杂 Diels - Alder)反应	204
5.5.5	之后跟随消去反应的氢甲酰化	205
5.5.6	结 论	208
	参考文献	208
6	通过氢甲酰化合成特殊产物	211
6.1	通过氢甲酰化生成芳香化合物和香水	211
6.1.1	概 述	211
6.1.2	催化系统和底物	213
6.1.3	生产香料和香味剂的氢甲酰化	215
6.1.4	结论和展望	257

参考文献	258
6.2 脂的氢甲酰化	266
6.2.1 概述	266
6.2.2 实际使用的和潜在的底物	267
6.2.3 氢甲酰化	269
6.2.4 氢甲酰化产物的进一步转化	281
6.2.5 结论与展望	282
参考文献	282
6.3 环氧化物的氢甲酰化	285
6.3.1 概述	285
6.3.2 应用	288
6.3.3 结论	290
参考文献	290
6.4 得到乙二醇醛和乙二醇的基于合成气的方法	292
6.4.1 概述	292
6.4.2 从合成气中直接制造乙二醇	293
6.4.3 甲醛的氢甲酰化	294
6.4.4 结论	298
参考文献	299
7 非传统媒介中的氢甲酰化	300
7.1 概述	300
7.2 方法	301
7.2.1 与非溶性有机载体连接的均相催化剂	301
7.2.2 可溶有机载体上的均相催化剂	302
7.2.3 水作为溶剂	303
7.2.4 氟双相系统(FBS)	310
7.2.5 以二氧化碳(scCO ₂)为例的超临界流体中的反应	312
7.2.6 离子液(ILs)	317
7.2.7 取决于温度或者温控溶剂的系统	323
7.3 一些方法的比较	324
参考文献	325
8 醛的脱羧化和脱氢羧化	332
8.1 概述	332
8.1.1 脱羧化	332
8.2 脱氢羧化	337
8.3 结论	340

参考文献	340
9 生产过程选讲	342
9.1 概述	342
9.2 庄信万丰(Johnson Matthey)氧合醇过程 TM	342
9.2.1 氢甲酰化	343
9.2.2 铑的分离	343
9.2.3 转化为 INA 和其操作	344
9.2.4 结论	344
9.3 生产高度支链化的长链醇的埃克森美孚过程	344
9.3.1 氢甲酰化	344
9.3.2 催化剂回收	346
9.3.3 结论和展望	346
9.4 堪萨斯大学为氢甲酰化辛烯设计的过程	347
9.4.1 CXL 过程	347
9.4.2 结论	349
9.5 有关异相氢甲酰化的评论	349
9.5.1 大连化学物理研究所的异相氢甲酰化方法	350
9.6 展望	352
参考文献	352
索引	354

上册目录

绪论

- 1 氢甲酰化中的金属
- 2 有机配体
- 3 合成气和其替代来源

4 氢甲酰化反应

4.1 未被官能化的单烯烃、多烯烃和炔烃的氢甲酰化

4.1.1 概述

在批量化学过程中,氢甲酰化的底物主要为不同链长的未官能化的烯烃。理论上来说,端位 C=C 键比内烯烃的反应要快。氢甲酰化的速率随着底物空间位阻的增加而减小^[1]。无论使用何种金属,可以发现图 4.1 中所示的顺序^[2]。

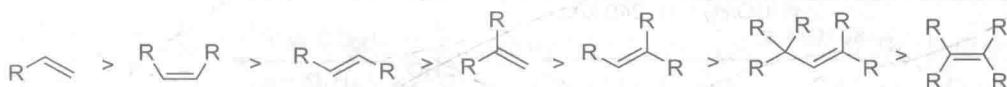


图 4.1 烯烃的氢甲酰化速率与空间位阻的关系

支链烯烃的反应需要更为严苛的反应条件或者更具反应活性的催化剂。理论上来说,三取代的 sp^2 构型的 C 原子不倾向于氢甲酰化(“科尔曼斯”原则)^[3]。双键的迁移可能会改变原始底物的结构。

由于过高的价格,对大多数工业批量过程来说,使用纯烯烃并不经济,因此原料大多是异构体的混合物。例如“二正丁烯”(二聚化的丁烯)^[4]、“三丁烯”(三聚化的 2-丁烯)^[5]或者二环戊二烯和三环戊二烯^[6]的氢甲酰化。只有最近,随着烷烃除氢研究热度的上升,其也可以成为随后氢甲酰化步骤的烯烃的来源^[7]。

在非环状烯烃的混合物中,除了直链端烯烃,还存在内烯烃和支链烯烃。因为在许多情况下希望得到的是端醛产物,所以可实现底物烯烃异构化的氢甲酰化过程便成为了研究目标(见第 5.1 节)。这一连锁反应可以通过选择合适的金属、配体和反应条件来实现^[8]。高的支链选择性主要是通过使用内烯烃和具有低异构化以及高氢甲酰化活性的催化剂来实现的。

4.1.2 单烯烃

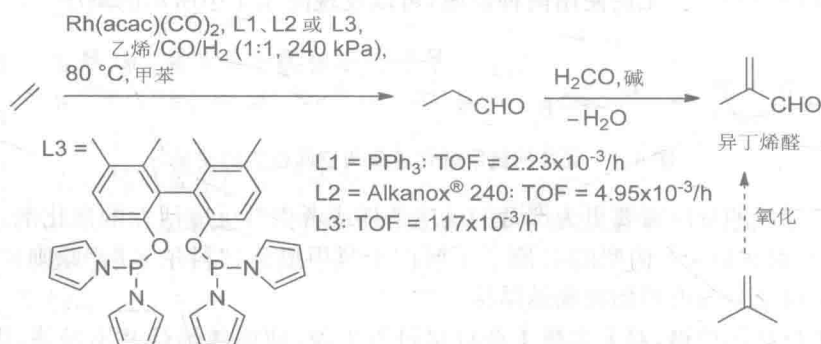
工业中使用的重要的未官能化的非环状烯烃是乙烯(C_2)和丙烯(C_3),以及异构的丁烯(C_4)、辛烯(C_8)和链长达 C_{18} 的烯烃。一般来说,我们将其区分为短链(C_3 、 C_4)、中链($C_5 \sim C_{12}$)和长链($C_{13} \sim C_{19}$)氧化产物。一些直链 α -烯烃(LAOs),例如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或者 1-癸烯可以通过从费托(Fischer-Tropsch)过程中选择性提取。如 Sasol 的 SYNTHOL[®] 过程,可以得到一系列广泛分布的奇数和偶数碳的烯烃^[9,10]。对价格低廉的乙烯而言,二聚化可以产生 1-丁烯。三聚

① 边栏方框内页码对应原版图书页码,与索引中的页码对应。

化或者四聚化产生 1-己烯和(或)1-辛烯^[11]。

4.1.2.1 乙烯

乙烯氢甲酰化生成丙醛通常与使用负载于有机或无机表面的金属配合物的气相反应的研究相关联^[12]。迄今为止人们倾向使用铑催化剂。主要的副反应是 CO 的氢化,其产生醇和含氧 C₂ 化合物。另一个问题来自炔烃杂质,其可以通过使用均相铑催化剂来部分克服^[13]。作为替代,可以使用铑纳米颗粒^[14]或离子液[[BMIM][BF₄]](BMIM=1-丁基-3-甲基咪唑)^[15],或者超临界二氧化碳^[16]中的均相铑催化剂。有趣的是,在固体 RhCl(PPh₃)₃ 或 RhCl(CO)(PPh₃)₃ 上的氢甲酰化也可以在 3 bar^① 和 185℃ 下成功进行^[17]。2014 年, van Leeuwen 小组发现,双齿的亚磷酸酯与三苯基膦或者三(2,4-二-叔丁基苯)亚磷酸酯(Alkanox[®] 240)相比,可以为铑催化的乙烯的氢甲酰化形成更具活性的催化剂(图解 4.1)^[18a,b,19]。



图解 4.1 通过乙烯的氢甲酰化产生异丁烯醛

BASF 提出^[20],生成的丙醛可以用于与甲醛的羟醛缩合反应生成异丁烯醛。在双水相系统中,氢甲酰化和羟醛缩合反应可以作为连锁反应一起进行^[21]。与异丁烯在异相催化剂上的部分氧化相比,这两种生成异丁烯醛的过程都是不错的替代方法。

4.1.2.2 丙烯

从数量的角度来看,最重要的氧合化学品是占世界醛类质量总消耗超过 50% 的正丁醛。仅一处氧合化工生产线,比如奥伯豪森(德国),每年生成的 C₄ 产品就多于 5×10⁵ t。主要的生产商包括巴斯夫、陶氏化学、欧季亚和伊士曼。生成过程根据不同的反应参数有所不同(表 4.1)^[23]。除了少数较早的基于钴的过程(这些过程的目的是基于 HCo(CO)₄ 作为催化剂在高合成气压和 120~160℃ 下,或者基于 HCo(CO)₃PR₃ 在低合成气压但是高温下直接生成丁醇)外,如今世界范围在此领域主要使用两种基于铑的方法。鲁尔化学/罗纳普朗克(后来的赫斯特塞拉尼斯,现在为欧季亚)使用的第一个过程是在中等合成气压和 110~130℃ 下的双水

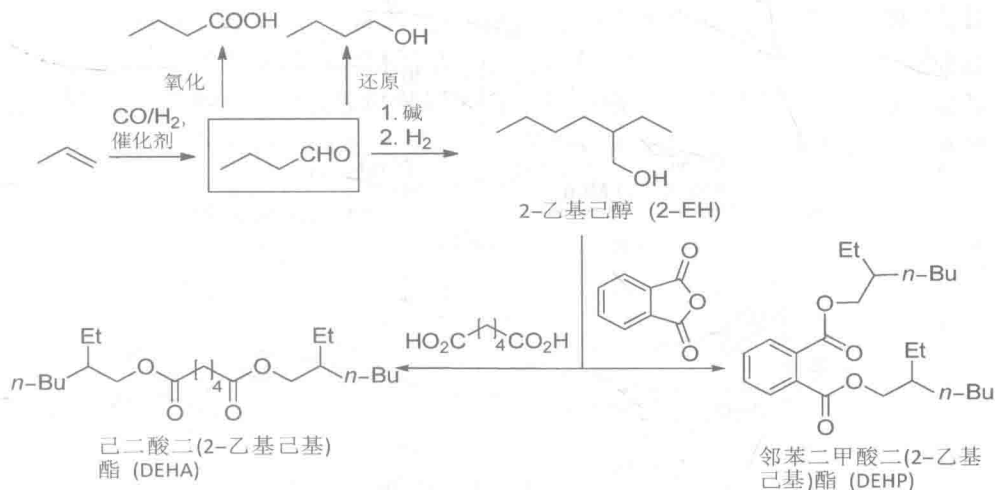
① 1 bar=10⁵ Pa。

相反应中使用磺化单膦 TPPTS(3,3',3''-次膦基三(苯磺酸)的三钠盐)^[24]。另一种方法,LP OxoSM过程^[25],由联合碳化物公司建立,在低压下使用基于 PPh_3 的铑催化剂。同时研发的 BASF 过程是后者的略微修饰的版本。

表 4.1 不同条件下的丙烯的大规模氢甲酰化过程

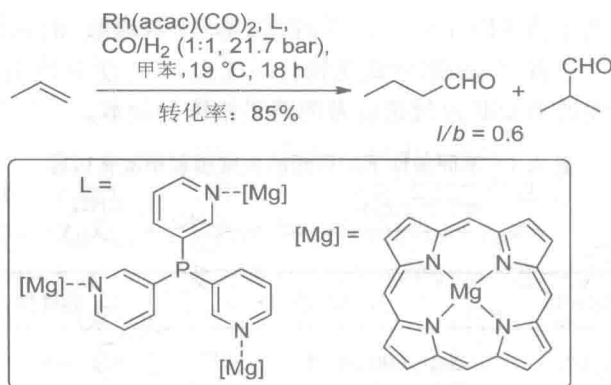
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{\text{催化剂, CO/H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$				
金属	配体	反应条件	C_4 选择性	l/b
Co	—	200~300 bar/140~180°C	82%~85%	4 : 1
Co	PBu_3	50~100 bar/180~200°C	>85%	9 : 1
Rh	TPPTS	40~60 bar/110~130°C	>91%	94 : 6
Rh	PPh_3	7~25 bar/90~125°C	>90%	84 : 16

正丁醛可用于生产正丁醇和正丁酸(图解 4.2)。大部分是用于羟醛缩合反应生成对应的不饱和 C_8 -醛^[26]。后者在异相催化剂上氢化生成 2-乙基己醇(2-EH),其可以用于生产邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP),这是现在聚氯乙烯(PVC)工业中的标准增塑剂。或者,与己二酸酯化生成另一种增塑剂己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA),其可以用作液压机液体和飞机润滑剂的组成部分。另外,这种材料可以特别用作食品包装、水管、电缆和薄膜的抗寒增塑剂(Plastomoll® DOA)^[27]。



图解 4.2 丙烯的 n -区域选择氢甲酰化和重要的后续转化

与正丁醛相比,在这些条件下只有约 15% 的异丁醛生成。它可以与甲醛反应生成 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)^[28]。Eastman 最近与 Reek 小组合作发表了丙烯的异构选择氢甲酰化,使用了吡啶膦和以镁为中心的卟啉配合组成的超分子配体的铑催化剂(图解 4.3)^[29]。

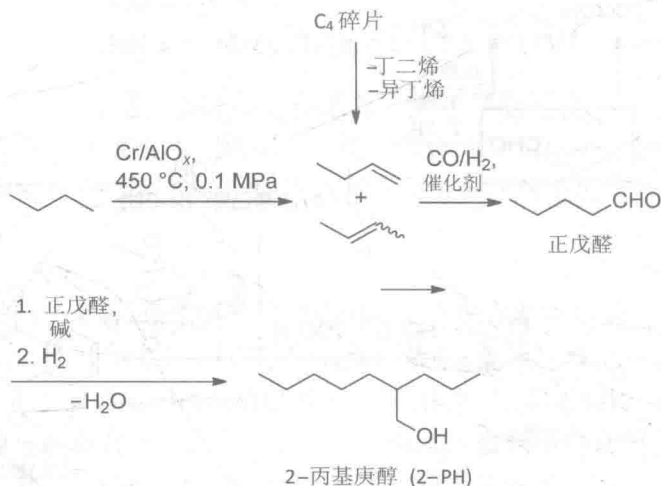


图解 4.3 丙烯的异构区域选择氢甲酰化

丙烯的回收也同样可以通过异构的丁醛在 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 高温分解得到, 此反应产生 CO 和 H_2 [30]。

4.1.2.3 丁烯

丁烯通常是从挥发油蒸气裂解来的 C_4 碎片中得到的(图解 4.4) [31]。从粗产物液中移除丁二烯和异丁烯后, 被称为 Raffinate II 的提取液包含 1-丁烯、顺/反-2-丁烯和丁烷异构体。此外通过负载于氧化铝上的铬催化剂催化正丁烷除氢也可得到丁烯, 产物用于后续的氢甲酰化 [7]。直链丁烯的无选择性氢甲酰化会产生正戊醛和异戊醛; 用于进一步转化的主要是前者。

图解 4.4 丁烯异构体的来源、后续的 n -区域选择氢甲酰化和最终向 2-丙基庚醇的转化

在工艺层面上, Celanese 建议区域选择性的问题可以通过一个连续操作的两步过程来解决, 分别使用两种不同的铑催化剂(图解 4.5) [32]。在第一步中, Raffinate II 混合物中的 1-丁烯由价格不高的单膦铑(L1)催化剂转化, l/b 选择性

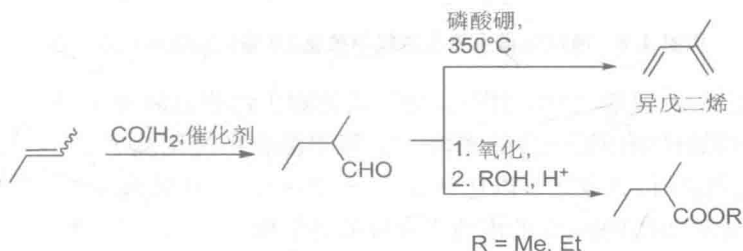
为 66 : 34。在移除了正戊醛后,主要含有 2-丁烯的被称为 Raffinate III 的剩余物被导入高 n -区域选择氢甲酰化反应流程,使用更贵的基于双齿磷配体(L2)的铑催化剂。



图解 4.5 Raffinate II 的 n -区域选择氢甲酰化的两步过程

正戊醛的主要应用是其通过羟醛缩合和后续的产物氢化转化为 2-丙基庚醇 (2-PH)(图解 4.4)^[33]。德固塞(现在的赢创)能将 Raffinate II 的 n -区域选择氢甲酰化与羟醛缩合结合在一个两相系统中进行^[34]。与 2-EH 类似,2-PH 也是重要的增塑剂醇。正戊醛也能用于增味食物添加剂。对于经济价值较低的 1-丁烯的支链区域选择氢甲酰化,Dow 建议对铑使用基于杯芳烃的双亚磷酸酯作为配体^[35]。

在非异构化条件下,2-丁烯的氢甲酰化会选择性地生成 2-甲基正丁醛^[36],其可以在酸存在的条件下,比如磷酸硼,转化为异戊二烯(图解 4.6)^[36a,37]。也能通过氧化及随后与乙醇的酯化被转化为 2-甲基丁酸烷酯,这是香水和利口酒的重要芳香成分。例如,Givaudan SA 已将甲基-2-丁酸乙酯商用化作为花香调的调节剂或者与果香酯结合使用。

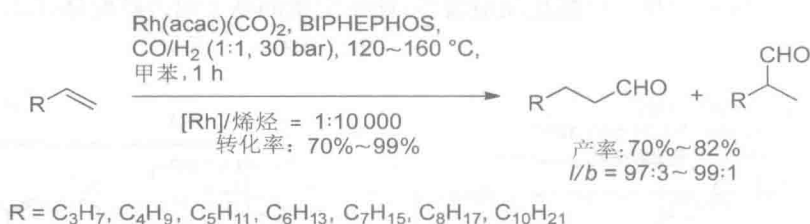


图解 4.6 通过异构选择性氢甲酰化生成异戊二烯或 2-烷基丁酸酯,以及后续的修饰

4.1.2.4 较高的烯烃

学术界常使用异构的戊烯、己烯和辛烯为底物来进行新型催化系统性质的研究^[38,39]。Kragl 和其同事^[40]使用基于 BIPHEPHOS 的铑催化剂筛查了一系列的端烯烃(从 1-戊烯到 1-十二烯),达到了出色的 n -区域选择性和从 1 895/h 到

8 200/h 的 TOF(图解 4.7)。



图解 4.7 不同端烯烃与 Rh(BIPHEPHOS)的 *n*-区域选择氢甲酰化

1-戊烯可以通过乙烯和丙烯的共二聚反应得到^[41]。1-己烯是由 SHOP(壳牌高烯烃过程)^[42]或者通过乙烯的三聚反应^[11,43]生产。当规模较小时,通过对应的醇的脱水得到^[44]。

己烯的 n -区域选择氢甲酰化生成 1-庚醛,其可以通过氧化转化为短链脂肪酸庚酸。后者用于生产多元醇酯和增塑剂醇。己烯在氢甲酰化后,在对甲苯磺酸 (PTSA) 存在的情况下与来源于生物的甘油反应,生成对应的五元和六元环状缩醛,其作为绿色燃料添加剂由可再生资源部分生成(图解 4.8) [45]。

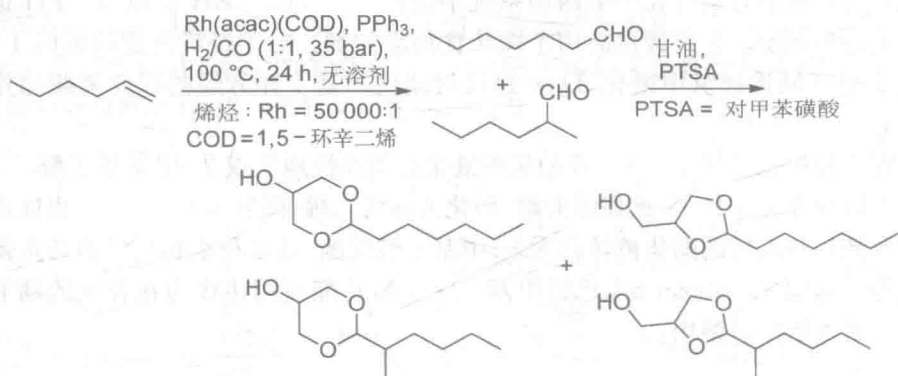


图 4.8 通过可再生资源由氢甲酰化/缩醛化制造燃料添加剂

在通过 Sasol 过程(使用与陶化/联合碳化物公司相似的技术)生产 1-辛烯的反应中,1-庚烯被用作第一步的底物^[46]。氢甲酰化可能用基于 PPh_3 或双亚磷酸酯的铑催化剂进行,其最终可以达到 85%~92%的 n -区域选择性。1-辛烯通过醛的氢化和随后由加热引发的水消去反应最终形成。

C_8 -烯烃混合物的氢甲酰化具有重要的经济价值。典型的例子是含有异构的正辛烯、甲基庚烯和二甲基己烯的“二正丁烯”。这一混合物由 Raffinate II 中异构的丁烯二聚化(例如,通过 IFP Dimersol[®][47]或者 Octol[®]过程[48])来生成。二正丁烯的氢甲酰化生成直链和带有支链烷基的 C_9 -醛,其可转化为邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),这是工业上广泛使用的软质聚氯乙烯的另一种添加剂。这一应用中常用的是端醛。